



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G11B 5/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/08216</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月26日 (26.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02850</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月18日 (18.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/217349 1996年8月19日 (19.08.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒104 東京都中央区新川二丁目31番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 下瀬 真 (SHIMOSE, Makoto) [JP/JP] 〒292 千葉県木更津市清見台2-22-11 Chiba, (JP) 渡辺 尚 (WATANABE, Hisashi) [JP/JP] 〒292 千葉県木更津市畑沢南3-10-6 Chiba, (JP) 岡 誠吾 (OKA, Scigo) [JP/JP] 松下祐之 (MATSUSHITA, Yuji) [JP/JP] 〒299-11 千葉県君津市八重原1338-1 Chiba, (JP) 壁村恵理 (KABEMURA, Eri) [JP/JP] 〒264 千葉県千葉市若葉区貝塚町1168-4 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.) 〒105 東京都港区西新橋2丁目11番5号 呉ビル5階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: LAMINATE FOR HDD SUSPENSION AND ITS MANUFACTURE</p> <p>(54) 発明の名称 HDDサスペンション用積層体及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A polyimide resin layer and a conductor layer are successively formed on a stainless steel substrate to form a laminate for HDD suspension. The linear expansion coefficient of the polyimide resin layer is within a range of 1×10^{-6} - $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. The bonding strengths between the stainless steel substrate and the polyimide resin layer and between the polyimide resin layer and the conductor layer are not less than 0.5 kg/cm. Polyimide precursor solution or polyimide resin solution is applied to the stainless steel substrate to form one or more layers with a thickness of 10 - 70 μm. The layers are dried and subjected to a heat treatment at a temperature higher than 250 $^\circ\text{C}$ to form a polyimide resin layer whose thickness is 3 - 20 μm and whose linear expansion coefficient is 1×10^{-6} - $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. Then the conductor layer with a thickness of 3 - 20 μm is joined to the resin layer by thermocompression bonding. Such a laminate for HDD suspension warps little when it is subjected to an etching treatment and is suitable for HDD suspension with unified wiring.</p>		

(57) 要約

本発明は、ステンレス基体上にポリイミド系樹脂層及び導体層が逐次に形成されてなる積層体において、ポリイミド系樹脂層の線膨張係数を $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$ /℃の範囲とし、かつ、ステンレス-ポリイミド系樹脂層間及びポリイミド系樹脂層-導体間の接着力を0.5 kg/cm以上としたHDDサスペンション用積層体である。また、厚さ10～70 μmのステンレス基体上に1層以上のポリイミド系前駆体溶液又はポリイミド系樹脂溶液を塗工し、更に乾燥及び250℃以上の温度で熱処理を行い、厚さ3～20 μmで線膨張係数 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$ /℃のポリイミド系樹脂層を形成した後、厚さ3～20 μmの導体層を加熱圧着するHDDサスペンション用積層体の製造方法である。

本発明のHDDサスペンション用積層体は、エッチング処理の際に反りが少なく、配線一体型HDDサスペンションに好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明 細 書

H D D サ ス ペ ン シ ョ ン 用 積 層 体 及 び そ の 製 造 方 法

技 術 分 野

本発明は、H D D サ ス ペ ン シ ョ ン に 用 い ら れ る 積 層 体 及 び そ の 製 造 方 法 に 関 す る も の で あ る 。

背 景 技 術

従 来 、 H D D (ハ ー ド デ ィ ス ク ド ラ イ ブ) サ ス ペ ン シ ョ ン は 、 ス テ ン レ ス 箔 を エ ッ チ ン グ 加 工 し て 製 造 さ れ る が 、 そ の サ ス ペ ン シ ョ ン の 先 端 部 に 薄 膜 ヘ ッ ド 等 の 磁 気 ヘ ッ ド を 搭 載 し た の ち 、 金 線 で ワ イ ア ボ ン デ ィ ン グ し て 実 装 さ れ て い る 。 し か し 、 近 年 、 そ の 小 型 化 、 高 密 度 化 、 高 容 量 化 等 が 活 発 に 検 討 さ れ て お り 、 そ れ に つ れ て 磁 気 ヘ ッ ド が 直 接 搭 載 さ れ る ス ラ イ ダ の 低 浮 上 化 が 必 須 の 課 題 に な っ て い る 。 こ の 観 点 か ら す る と 、 従 来 の 金 線 は 、 そ の 空 気 抵 抗 や 剛 性 等 の 影 響 に よ り 低 浮 上 化 の 障 害 と な っ て い た 。 ま た 、 こ の よ う な 金 線 に よ る ワ イ ア ボ ン デ ィ ン グ 方 式 で は 、 磁 気 ヘ ッ ド へ の 金 線 接 続 工 程 の 自 動 化 が 困 難 で あ る と い う 問 題 も 有 し て い る 。

こ の よ う な 金 線 ワ イ ア ボ ン デ ィ ン グ に よ る 問 題 の 解 決 方 法 と し て 、 特 開 昭 6 0 - 2 4 6 0 1 5 号 公 報 等 に 見 ら れ る よ う に 、 ス テ ン レ ス 箔 上 に 直 接 絶 縁 体 で あ る ポ リ イ ミ ド 樹 脂 を パ タ ー ン 形 成 し 、 更 に そ の 上 に 銅 に よ る 回 路 形 成 を 行 っ て 、 サ ス ペ ン シ ョ ン 上 に 直 接 上 記 金 線 に 替 わ る 信 号 線 を 形 成 す る 方 法 が 提 案 さ れ て い る 。 こ の よ う に 信 号 線 が 直 接 形 成 さ れ た い わ ゆ る 配 線 一 体 型 サ ス ペ ン シ ョ ン で は 、 信 号 線 の 空 気 抵 抗 や 剛 性 に よ る ス ラ イ ダ 低 浮

上化への障害という問題は発生せず、また、磁気ヘッド接続工程の自動化も可能となる。

一方、特開平5-131604号公報等には、薄いシート状金属にポリイミドを積層する方法が開示されている。しかしながら、それに用いるポリイミドの熱膨張に関しては、なんら関心が払われておらず、具体的に開示されたポリイミドの熱膨張係数も高いことから、得られた積層体の一方の金属をエッチング除去した際に反りが発生し易いという問題があった。また、それに開示された方法で積層を行うと、シート状金属とポリイミド層間の接着力にばらつきが生じ易い上、耐熱性等にも問題があり、HDDサスペンションに適用するには難点があった。従って、これらの問題点を解決した材料の開発が待ち望まれていた。

従って、本発明の目的は、エッチング処理の際に反りが少ない、配線一体型サスペンションに好適な積層体及びその製造方法を提供することにある。

上記課題を鋭意検討した結果、本発明者等は、基体上に形成されるポリイミドとして、特定の線膨張係数や接着力を有するポリイミドを使用することにより、HDDサスペンションに好適な積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、ステンレス基体上にポリイミド系樹脂層及び導体層が逐次に形成されてなる積層体において、ポリイミド系樹脂層の線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim$

$3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあり、かつステンレス—ポリイミド系樹脂層間及びポリイミド系樹脂層—導体間の接着力がいずれも 0.5 kg/cm 以上であることを特徴とする HDD サスペンション用積層体である。

また、本発明は、厚さ $10 \sim 70 \mu\text{m}$ のステンレス基体上に 1 層以上のポリイミド系前駆体溶液又はポリイミド系樹脂溶液を塗工し、更に乾燥及び 250°C 以上の温度で熱処理を行い、厚さ $3 \sim 20 \mu\text{m}$ で線膨張係数 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ のポリイミド系樹脂層を形成した後、厚さ $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の導体層を加熱圧着することを特徴とする HDD サスペンション用積層体の製造方法である。

更に、本発明は、厚さ $10 \sim 70 \mu\text{m}$ のステンレス基体上に高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液 1 又は高熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液 1、低熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液、高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液 2 又は高熱膨張性ポリイミド前駆体樹脂溶液 2 を順次塗工乾燥し、更に 250°C 以上の温度で熱処理を行い、厚さ $3 \sim 20 \mu\text{m}$ で線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ のポリイミド系樹脂層を形成した後、厚さ $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の導体層を加熱圧着することを特徴とする HDD サスペンション用積層体の製造方法である。

本発明の HDD サスペンション用積層体に用いられるステンレス基体は、特に制約はないが、サスペンションに必要なばね特性や寸法安定性の観点から、好ましくは SUS 304 であり、より好ましくは 300°C 以上の温度でテンションアニール処理が施された SUS 304 で

ある。ステンレス基体の厚さは、 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $15 \sim 51 \mu\text{m}$ である。HDDサスペンション用積層体の基体としては、 $18 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さの範囲であることがHDDの小型化、軽量化とサスペンションの剛性の点から最も好ましい。ステンレス基体の厚さが $10 \mu\text{m}$ より小さいと積層体の反りが大きくなり易く、また、サスペンションとして用いた際の信頼性が損なわれるという問題が発生し、 $70 \mu\text{m}$ を超えると剛性が大きくなりすぎ、搭載されるスライダの低浮上化が困難になるという問題が発生する。

また、本発明で用いるステンレス基体については、その幅方向及び長さ方向の線膨張係数がいずれも $1.75 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、かつ、これら幅方向及び長さ方向の線膨張係数の差が $0.15 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下であるのがよく、また、空气中 330°C で30分の条件で加熱処理した後の加熱収縮率が、その幅方向及び長さ方向のいずれにおいても 0.025% 以下であるのがよく、更に、ポリイミド層が積層される面の中心線平均粗さ(Ra)が $20 \sim 300 \text{nm}$ であるのがよい。上記線膨張係数が上記範囲を外れたり、また、加熱処理後の加熱収縮率が上記値を超えると、いずれの場合も積層体の反りが大きくなり易くなり、そして、中心線平均粗さ(Ra)が 20nm より低いとステンレス基体とポリイミドとの間の十分な接着力が得難くなり、反対に、 300nm を超えるとサスペンションとしての浮上姿勢等に悪影響を及ぼす虞が生じる。

また、本発明に用いられるポリイミド系樹脂層とは、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等、その構造中にイミド結合を有するポリマーからなる樹脂層をいう。この場合、ポリイミド系樹脂層は、複数の種類のポリイミド系樹脂層からなる多層構造であっても差し支えない。そして、ポリイミド系樹脂層の厚さは、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $7 \sim 12 \mu\text{m}$ である。ポリイミド系樹脂層の厚さが $3 \mu\text{m}$ より小さいと電氣的絶縁の信頼性が低下すると同時に誘電特性が悪くなるという問題が発生し、 $20 \mu\text{m}$ を超えると高精度のポリイミドのパターニングが行い難いという問題が発生する。

また、本発明に用いられるポリイミド系樹脂層の線膨張係数は、 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1.5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であることを要する。ポリイミド系樹脂層の線膨張係数が $1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ より小さくても、逆に $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ より大きくても、積層体の導体層又はステンレス基体をエッチング除去した際に反りが発生し易いという問題が発生する。

更に、本発明のHDDサスペンション用積層体は、ステンレス基体とポリイミド系樹脂層との間及び導体層とポリイミド系樹脂層との間における接着力が、それぞれ 0.5 kg/cm 以上であることを要する。そのため、ポリイミド系樹脂層は、ある程度の接着性能を有することが好ましい。

しかしながら、一般的に線膨張係数が $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

を超えるポリイミド系樹脂層は、金属等と比較的良好な接着力を示す傾向にあるものの、線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ のポリイミド系樹脂は、金属等と良好な接着力を示さないという傾向がある。

それ故、本発明におけるポリイミド系樹脂層の好ましい形態としては、線膨張係数 $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と、線膨張係数 $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上の高熱膨張性ポリイミド系樹脂層との少なくとも2層を含む多層構造で、かつ高熱膨張性ポリイミド系樹脂層が直接導体層と接する構造とすることが好ましい。

更に好ましい形態は、高熱膨張性ポリイミド系樹脂層1－低熱膨張性ポリイミド系樹脂層－高熱膨張性ポリイミド系樹脂層2からなる3層構造である。但し、高膨張性ポリイミド系樹脂層の線膨張係数は $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上であって、高熱膨張性ポリイミド系樹脂層1と2とは同一であっても異なってもよく、また、低熱膨張性ポリイミド系樹脂層の線膨張係数は $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下である。このように、ポリイミド系樹脂層を低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と高熱膨張性ポリイミド系樹脂層とを組み合わせることで、低熱膨張性と高接着性の両方の条件を満足する樹脂層を形成することが可能となる。

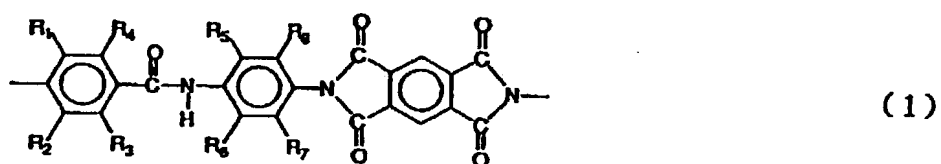
更に、本発明の積層体をHDDサスペンションに加工する際にポリイミド系樹脂層のパターニングが必須であることより、このポリイミド系樹脂層は、エッチング加

工が容易であることが好ましい。従って、本発明に用いられるポリイミド系樹脂層は、50℃の100%水加ヒドラジン浸漬において0.5 μm /分以上のエッチング速度を有することが好ましい。本発明においては、ポリイミド系樹脂層が低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と高熱膨張性ポリイミド系樹脂層との多層構造であることが好ましい形態であるが、このようにポリイミド系樹脂層が複数のポリイミド系樹脂層からなる多層構造をとる場合には、それぞれのポリイミド系樹脂層のエッチング速度が50℃の100%水加ヒドラジン浸漬において0.5 μm /分以上であることが好ましい。

本発明に用いられるポリイミド系樹脂は、ジアミン化合物とテトラカルボン酸誘導体を合成原料とした、溶液中でのポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸の合成と、イミド化反応の2段階で行われる。このテトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸及びその酸無水物、エステル化物、ハロゲン化物等が挙げられ、ポリアミック酸の合成の容易さから好ましくは酸無水物である。また、イミド化反応は、通常ステンレス等の基材の上にポリアミック酸溶液を塗布し溶媒の乾燥を行った後、更に高温での熱処理を施すことにより行うが、イミド化後の溶媒への溶解性が良好であるならば、ポリアミック酸溶液を加熱することで溶液状態で行うことも可能である。またその際、ピリジン等のアミン類や無水酢酸等を添加してイミド化反応を促進することもできる。また、必要に応じてポリイミド系樹脂中にフィラー類や

シランカップリング剤等の添加剤を加えることもできる。

前記したように、本発明のポリイミド系樹脂層は、低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と高熱膨張性ポリイミド系樹脂層の多層構造をとる形態が好ましいものであるが、この低熱膨張性ポリイミド系樹脂としては、下記一般式(1)



(但し、式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素、ハロゲン、低級アルキル基又は低級アルコキシ基を表し、互いに同一であっても異なってもよいが、そのうち1つはアルコキシ基である)で示される構成単位を50重量%以上含むポリイミド樹脂であることが好ましい。

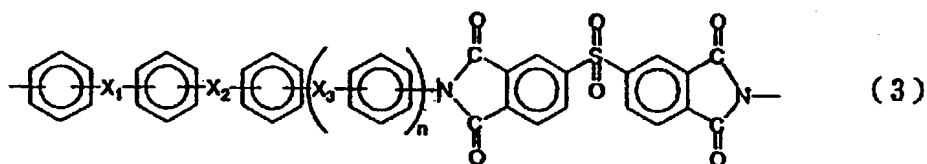
他の低熱膨張性ポリイミド系樹脂の好ましい例としては、下記一般式(2)



(但し、式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、低級アルキル基又は低級アルコキシ基を表し、互いに同一であっても異なってもよい)で示される構成単位を50重

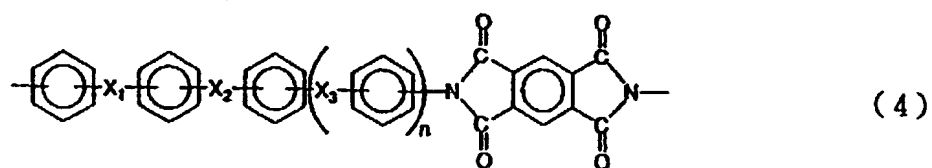
量%以上含むポリイミド樹脂が挙げられる。

また、高熱膨張性ポリイミド系樹脂の好ましい例としては、その構成単位であるテトラカルボン酸単位のうちの70重量%以上が、ピロメリット酸誘導体単位、3,4,3',4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸誘導体単位、及び3,4,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物誘導体単位から選ばれた少なくとも1種類のテトラカルボン酸単位からなるポリイミド樹脂であるものが挙げられる。より好ましい例としては、下記一般式(3)



(但し、式中、 $X_1 \sim X_3$ は $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は不存在を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、また、 n は 0 又は 1 を表わす) で示される構成単位を70重量%以上含むポリイミド樹脂が挙げられる。

また、他の好ましい高熱膨張性ポリイミド系樹脂としては、下記一般式(4)



(但し、式中、 $X_1 \sim X_3$ は $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は不存在を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、また、 n は 0 又は 1 を表わす) で示される構成単位を 70 重量% 以上含むポリイミド樹脂が挙げられる。

本発明の積層体に用いられる導体層には、厚さ $3 \sim 20 \mu m$ の導体が用いられる。厚さが $3 \mu m$ より小さいと電気抵抗が大きくなり、 $20 \mu m$ を超えると高精度のパターニングを行うことが困難な上に、その剛性ゆえスライダの低浮上化の達成が困難になる。そして、より好ましい導体層は、厚さ $5 \sim 18 \mu m$ の銅箔又は銅合金箔である。この銅合金箔とは、銅とニッケル、シリコン、亜鉛、ベリリウム等の異種の元素からなる合金箔のことで、銅含有率 80% 以上のものをさす。このように銅箔又は銅合金箔を導体層に用いることで、導体層の微細パターニングを行い易く、また高い電気伝導度を得ることができる上に導体の機械的強度も向上する。

本発明の積層体の製造には、下記に例示されるような方法が可能である。

方法 1 : ステンレス基体上に 1 層以上のポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工、乾燥後、更に高温での熱処理を行ってポリイミド系樹脂層を形成し、次にプレス機又はラミネータ等の装置により、銅箔や銅合金箔等の導体とポリイミド系樹脂層が接するように加熱圧着して製造する方法。

方法 2 : 銅箔や銅合金箔等の導体上に 1 層以上のポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工、乾燥後、更に高温での熱処理を行ってポリイミド系樹脂層を形成し、次にプレス機又はラミネータ等の装置により、ステンレス基体とポリイミド系樹脂層が接するように加熱圧着して製造する方法。

方法 3 : 予め用意したポリイミド系フィルムの両面に高熱膨張性ポリイミド系樹脂層を形成した後、プレス機又はラミネータ等の装置により、その両面にステンレス基体及び銅箔や銅合金箔等の導体をそれぞれ加熱圧着して製造する方法。

これらの方法のうち、製造の容易さや得られる積層体の寸法安定性の観点から上記方法 1 に示される、ステンレス基体上に 1 層以上のポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工、乾燥後、更に高温での熱処理を行ってポリイミド系樹脂層を形成し、次にプレス機又はラミネータ等の装置により、銅箔や銅合金箔等の導体とポリイミド系樹脂層が接するように加熱圧着して製造する方法が好ましい製造方法である。

そして、より好ましくは、ステンレス上に高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液 1 又は高熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液 1、低熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液、高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液 2 又は高熱膨張性ポリイミド前駆体樹脂溶液 2 を順次塗工乾燥し、更に 250℃以上の温度で熱処理を行って、厚さ 3 ~ 20 μm で線膨張係数が $1 \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ のポリイミド系樹脂層

を形成した後、厚さ 3 ～ 20 μm の導体層を加熱圧着する製造方法である。

本発明の積層体を HDD サスペンションに加工するには、任意の方法を採用することができるが、通常以下の工程で行われる。

工程 1 : 導体層にフォトエッチングプロセス等により 1 回目のエッチングを施し、所定のパターンニングを行う。

工程 2 : パターンニングされた導体層をレジストとして、ポリイミド系樹脂層のエッチングを行う。その際、ヒドラジン等を用いた化学的エッチング方法や、レーザー又はプラズマ等によるエッチング方法を用いるのがよい。

工程 3 : 導体層にフォトエッチングプロセス等により 2 回目のエッチングを施し、最終的に必要な配線を形成する。

工程 4 : ステンレスを所定の形状にエッチング加工する。

更に、これらの加工に加え、配線上への保護層の形成、ステンレスの曲げ加工、ステンレスのアニーリング処理等が一般的に行われる。

また、本発明の HDD サスペンション用積層体は、マウント、ロードビーム及びフレキシャーからなるいわゆる 3 ピースタイプのサスペンションに用いることも、ロードビームとフレキシャーが一体化されたいわゆる 2 ピースタイプのサスペンションに用いることも可能である。通常、3 ピースタイプの場合には、フレキシャー部分に本発明の積層体を用いられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例等に基づき本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例及び比較例における線膨張係数、加熱収縮率、及び中心線平均粗さ、及び接着力の測定は、次のとおりである。

(1) 線膨張係数の測定には、サーモメカニカルアナライザー（セイコー電子株式会社製）を用いた。ポリイミドの線膨張係数の測定は、250℃まで昇温し、更にその温度で20分保持した後、10℃/分の速度で冷却して240℃から100℃までの平均線膨張率を求めた。また、ステンレスの線膨張係数の測定は、試料を340℃まで昇温し、更にその温度で20分保持した後、10℃/分の速度で冷却して330℃から100℃までの平均線膨張率を求めた。

(2) ステンレスの加熱収縮率の測定には、300mm角の試料を用い、先ずNCドリル（安藤電気株式会社製CPDR-2700）を用いて幅方向及び長さ方向にそれぞれ約250mm間隔で直径1mmの穴明けを行い、次にデジタル精密二次元側長機（株式会社トープロ企画製TDS-7055EX）を用いて、前もって約250mm間隔に開けた2個の穴の中心から中心までの距離を正確に求めて L_1 とし、次に試料に空气中で330℃、30分間の加熱処理を施した後、再度2個の穴の中心間距離を測定して L_2 とし、次式により算出した。

$$\text{加熱収縮率 (\%)} = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100$$

(3) ステンレスの中心線平均粗さ（Ra）は、表面

粗さ測定装置（テンコールインスツルメンツ社製TENCOR P-10）を用い、カットオフ値0.08mm、測定長さ0.2mmの条件での値を求めた。

（４）ステンレスとポリイミドとの間の接着力は、ステンレスに幅1mmの直線状のパターニングを施し、裏面の導体はそのまま残して測定用サンプルを作成した後、導体側を固定板に張りつけ、引張試験機（東洋精機株式会社製、ストログラフ-MI）を用いて、ステンレスを180°方向に引き剥がした際の引き剥がし強さを測定した。また、導体とポリイミドとの間の接着力も、導体を幅1mmの直線状にパターニングし、裏面のステンレスをそのまま残した以外は同様に測定した。

各実施例1～9及び比較例1～3で用いたステンレス箔の特性は下記の表1に示す通りである。

【表1】

	実施例 1～4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
厚さ（ μm ）	20	51	20	20
線膨張係数 ^{*1} （ $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ ）	1.86	1.92	1.77	2.05
	1.78	1.82	1.82	1.83
加熱収縮率 ^{*1} （％）	0.005	0.007	0.003	0.005
	0.018	0.012	0.008	0.017
中心線平均粗 さ ^{*1} （nm）	58	48	130	65
	63	60	145	80

【表 1 の 続 き】

	実施例 8	実施例 9	比較例 1 ~ 2	比較例 3
厚さ (μm)	20	20	20	20
線膨張係数 *1	1.98	1.86	1.86	1.79
($\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$)	1.77	1.83	1.78	1.83
加熱収縮率 *1	0.004	0.006	0.005	0.005
(%)	0.006	0.028	0.018	0.015
中心線平均粗 さ *1	63	92	58	15
(nm)	55	45	63	18

(注) *1: 上段は幅方向の値、下段は長さ方向の値

また、実施例等に用いられる略号は、次のとおりである。

MABA: 4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド

DAPE: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

PDA: p-フェニレンジアミン

APB: 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

BAPS: ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン

BAPB: 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル

PMDA: ピロメリット酸二無水物

DSDA: 3,4,3',4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物

DMAc: N,N-ジメチルアセトアミド

合成例 1

MABA 154.4 g (0.60 モル) 及び DAPE 80.1

g (0.40 モル) を 5 リットルのセパラブルフラスコ中で、攪拌しながら 2,560 g の DMAc に溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し窒素気流中 218.1 g (1 モル) の PMDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 A の溶液を得た。

このポリイミド前駆体溶液 A をアブリケータを用いてステンレス箔（新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品）に塗布し、130℃で30分乾燥した後、更に160℃4分、200℃2分、270℃2分、320℃2分、360℃2分の熱処理を行って、ステンレス箔上に厚さ 25 μm のポリイミド層を形成した。次にステンレス箔を残したままポリイミドを 50℃の 100% 水加ヒドラジンに浸漬したところ、2.5 μm /分の速度でエッチングされた。最後に、塩化第二鉄水溶液を用いてステンレス箔をエッチング除去して、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドの線膨張係数は $1.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

合成例 2

PDA 75.7 g (0.7 モル) 及び DAPE 60.1 g (0.3 モル) を 5 リットルのセパラブルフラスコ中で、攪拌しながら 2,010 g の DMAc に溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し、窒素気流中 218.1 g (1 モル) の PMDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 B の溶液を得た。このポリイミド前駆体 B を用い、合

成例 1 と同様にして得られたポリイミドのエッチング速度は $3.2 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、線膨張係数は $1.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

合成例 3

APB 292.3 g (1 モル) を 5 リットルのセパラブルフラスコ中で攪拌しながら 3,690 g の DMAc を溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し、窒素気流中 358.3 g (1 モル) の DSDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 C の溶液を得た。このポリイミド前駆体 C を用い、合成例 1 と同様にして得られたポリイミドのエッチング速度は $2.3 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、線膨張係数は $4.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

合成例 4

APB 292.3 g (1 モル) を 5 リットルのセパラブルフラスコ中で攪拌しながら 3,530 g の DMAc を溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し、窒素気流中 286.6 g (0.8 モル) の DSDA 及び 43.6 g (0.2 モル) の PMDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 D の溶液を得た。このポリイミド前駆体 D を用い、合成例 1 と同様にして得られたポリイミドのエッチング速度は $2.4 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、線膨張係数は $4.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

合成例 5

BAPS 432.5 g (1 モル) を 5 リットルのセパラブ

ルフラスコ中で攪拌しながら 3, 160 g の DMAc を溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し、窒素気流中 358.3 g (1 モル) の DSDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 E の溶液を得た。このポリイミド前駆体 E を用い、合成例 1 と同様にして得られたポリイミドのエッチング速度は $2.2 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、線膨張係数は $5.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

合成例 6

BAPB 368.4 g (1 モル) を 5 リットルのセパラブルフラスコ中で攪拌しながら 3, 320 g の DMAc を溶解させた。次にその溶液を氷浴で冷却し、窒素気流中 218.1 g (1 モル) の PMDA を加えた。その後溶液を室温にもどし、3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 F の溶液を得た。このポリイミド前駆体 F を用い、合成例 1 と同様にして得られたポリイミドのエッチング速度は $2.7 \mu\text{m}/\text{分}$ であり、線膨張係数は $4.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

実施例 1

バーコータを用いて合成例 3 で得られたポリイミド前駆体 C の溶液を表 1 に示すステンレス箔 (新日本製鐵株式会社製、SUS 304、テンションアニール処理品) に硬化後 $1 \mu\text{m}$ の厚さになるように塗布し、 130°C 4 分乾燥した後、その上に合成例 1 で得られたポリイミド前駆体 A の溶液を硬化後 $7 \mu\text{m}$ の厚さになるように塗布し、 130°C で 8 分乾燥し、更にその上に合成例 4 で得られ

たポリイミド前駆体 D の溶液を硬化後 $2\ \mu\text{m}$ の厚さになるように塗布し、 130°C 4 分乾燥した後、更に 160°C 4 分、 200°C 2 分、 270°C 2 分、 320°C 2 分、 360°C 2 分の条件で窒素気流中逐次熱処理を行って硬化を完了させ、合計厚さ $10\ \mu\text{m}$ のポリイミド層がステンレス上に形成された積層体を得た。

次に、得られた積層体のポリイミド側と接するように電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、電解銅箔 C F - T 9、厚さ $9\ \mu\text{m}$ ）を重ね合せ、真空プレス機を用いて面圧 $150\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 330°C 、プレス時間 20 分の条件で加熱圧着して目的の積層体を製造した。

得られた積層体には反りはほとんど認められず、ステンレスーポリイミド間及び銅箔ーポリイミド間の接着力はそれぞれ $1.1\ \text{kg}/\text{cm}$ 、 $0.9\ \text{kg}/\text{cm}$ であった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。更に、積層体を 300°C のオープン中で 1 時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれ等の異常は認められなかった。

実施例 2

ポリイミド前駆体 D の溶液の代わりに、合成例 5 で得られたポリイミド前駆体 E の溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレスーポリイミド間及び銅箔ーポリイミド間の接着力はそれぞれ $1.2\ \text{kg}/\text{cm}$ 、

0.8 kg/cmであった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。また、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。

実施例 3

ポリイミド前駆体 C の溶液の代わりに、合成例 4 で得られたポリイミド前駆体 D の溶液を用い硬化後の厚さを $2\text{ }\mu\text{m}$ とし、更にポリイミド前駆体 A の硬化後の厚さを $8\text{ }\mu\text{m}$ として合計のポリイミド樹脂層の厚さを $12\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス-ポリイミド間及び銅箔-ポリイミド間の接着力はそれぞれ 0.8 kg/cm、0.7 kg/cmであった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。また、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。

実施例 4

厚さ $9\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔の代わりに、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅合金箔（オーリンソマーズ社製 C7025 TM-03）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス-ポリイミド間及び銅箔-ポリイミド間の接着力はそれぞれ 1.

2 kg/cm、2.1 kg/cmであった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。また、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。

実施例 5

表 1 に示すステンレス箔を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス—ポリイミド間及び銅箔—ポリイミド間の接着力はそれぞれ 1.6 kg/cm、0.9 kg/cmであった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。また、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。

実施例 6

ポリイミド前駆体 C の溶液及びポリイミド前駆体 D の溶液の代わりに、合成例 6 で得られたポリイミド前駆体 F の溶液を用い、ポリイミド前駆体 A の代わりに、合成例 2 で得られたポリイミド前駆体 B の溶液を用いて、更に 9 μm の電解銅箔の代わりに、厚さ 18 μm の銅合金箔（オーリンソマーズ社製 C7025 TM-03）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス—ポリイミド

間及び銅箔－ポリイミド間の接着力はそれぞれ 0.8 kg/cm、1.8 kg/cmであった。また、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチング際の反りもほとんど発生しなかった。また、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。

実施例 7

表 1 に示すステンレス箔を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス－ポリイミド間及び銅箔－ポリイミド間の接着力はそれぞれ 1.3 kg/cm、0.8 kg/cmであった。また、ポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチングした際の反りもほとんど発生しなかった。但し、本実施例においては、用いたステンレス箔の幅方向の線膨張係数が $2.05 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ と大きかったため、得られた積層体においてステンレスを内側にしたゆるやかなカールの発生が認められた。

実施例 8

表 1 に示すステンレス箔を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス－ポリイミド間及び銅箔－ポリイミド間の接着力はそれぞれ 1.1 kg/cm、0.8 kg/cmであった。また、ポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔

のいずれか片方をエッチングした際の反りもほとんど発生せず、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。但し、本実施例においては、用いたステンレス箔の幅方向と長さ方向の線膨張係数の差が $0.21 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ と大きかったため、得られた積層体においてステンレスを内側にしたゆるやかな波打ち状の反りが認められた。

実施例 9

表 1 に示すステンレス箔を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められず、ステンレス—ポリイミド間及び銅箔—ポリイミド間の接着力はそれぞれ 1.2 kg/cm 、 0.9 kg/cm であった。また、ポリイミドフィルムの線膨張係数は $2.2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であり、ステンレス又は銅箔のいずれか片方をエッチングした際の反りもほとんど発生せず、積層体の耐熱試験においても異常は認められなかった。但し、本実施例においては、用いたステンレス箔の長さ方向の加熱収縮率が 0.028% と大きかったため、得られた積層体においてステンレスを内側にしたゆるやかなカールの発生が認められた。

比較例 1

アプリケーションを用いて合成例 3 で得られたポリイミド前駆体 C の溶液をステンレス箔（新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品）に硬化後 $10 \mu\text{m}$ の厚さになるように塗布し、 130°C 4 分乾燥した後、更に 160°C 4 分、 200°C 2 分、 270°C 2 分、

320℃2分、360℃2分の条件で窒素気流中逐次熱処理を行って硬化を完了させ、ポリイミド層がステンレス上に形成された積層体を得た。次に、得られた積層体のポリイミド側と接するように銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、電解銅箔CF-T9、厚さ9 μm ）を重ね合せ、真空プレス機を用いて面圧150 kg/cm^2 、温度330℃、プレス時間20分の条件で加熱圧着して積層体を製造した。この積層体のステンレス-ポリイミド間及び銅箔-ポリイミド間の接着力はそれぞれ1.0 kg/cm 、0.8 kg/cm であり、300℃1時間の耐熱試験でも異常は認められなかったが、ステンレス及び銅箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $4.8 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ と高く、ステンレスをエッチングして銅箔とポリイミドのみにした際に曲率半径1cm程度の極めて大きなカールが認められた。

比較例 2

アプリケーションを用いて合成例1で得られたポリイミド前駆体Aの溶液をステンレス箔（新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品）に硬化後8 μm の厚さになるように塗布し、130℃8分乾燥した後、その上に合成例4で得られたポリイミド前駆体溶液Dを硬化後2 μm の厚さになるように塗布し、130℃で4分乾燥した後、更に160℃4分、200℃2分、270℃2分、320℃2分、360℃2分の条件で窒素気流中逐次熱処理を行って硬化を完了させ、合計厚さ10 μm のポリイミド層がステンレス上に形成された積層体を得

た。次に、得られた積層体のポリイミド側と接するように銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、電解銅箔 C F - T 9、厚さ $9\ \mu\text{m}$ ）を重ね合せ、真空プレス機を用いて面圧 $150\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $330\ ^\circ\text{C}$ 、プレス時間 20 分の条件で加熱圧着して積層体を製造した。この積層体には反りはほとんど認められなかったが、ステンレス-ポリイミド間の接着力は $0.2\ \text{kg}/\text{cm}$ と低いものであった。また、積層体を $300\ ^\circ\text{C}$ のオープン中で 1 時間の耐熱試験を行ったところ、ステンレス-ポリイミド間での剥がれが確認された。

比較例 3

表 1 に示すステンレス箔を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。得られた積層体には反りはほとんど認められなかったが、ステンレスの中心線平均粗さ（ R_a ）が $18\ \text{nm}$ ないしは $15\ \text{nm}$ と小さかったため、ステンレス-ポリイミド間の接着力が $0.3\ \text{kg}/\text{cm}$ と低く、また、 $300\ ^\circ\text{C}$ 1 時間の耐熱試験でステンレス-ポリイミド間に膨れが確認された。

産業上の利用可能性

本発明の HDD サスペンション用積層体は、接着力、耐熱性、平坦性、寸法安定性等の特性が優れており、また、導体層やポリイミド系樹脂層の微細なパターンニングが可能であることから、極めて高精度の HDD サスペンションの製造が可能である。また、本発明の HDD サスペンション用積層体の製造方法により、反りが少なく、耐熱性や接着性に優れた HDD サスペンション用積層体

を安定的にかつ高収率で製造することができ、製造コストを低減させることができる。

請 求 の 範 囲

(1) ステンレス基体上にポリイミド系樹脂層及び導体層が逐次に形成されてなる積層体において、ポリイミド系樹脂層の線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあり、かつステンレス—ポリイミド系樹脂層間及びポリイミド系樹脂層—導体間の接着力がいずれも 0.5 kg/cm 以上であることを特徴とするHDDサスペンション用積層体。

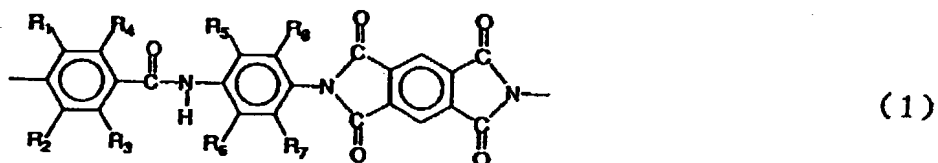
(2) ポリイミド系樹脂層は、線膨張係数 $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層と線膨張係数 $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上の高熱膨張性ポリイミド系樹脂層の少なくとも2層を含む多層構造であり、かつ高熱膨張性ポリイミド系樹脂層が導体層と接する請求項1記載のHDDサスペンション用積層体。

(3) ポリイミド系樹脂層は、高熱膨張性ポリイミド系樹脂層1—低熱膨張性ポリイミド系樹脂層—高熱膨張性ポリイミド系樹脂層2の3層構造であり、上記高熱膨張性ポリイミド系樹脂層1及び2の線膨張係数は $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以上であって互いに同一であっても異なってもよく、また、上記低熱膨張性ポリイミド系樹脂層の線膨張係数は $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下である請求項1又は2に記載のHDDサスペンション用積層体。

(4) ポリイミド系樹脂層は、 50°C 100%の水加ヒドラジン浸漬において $0.5 \mu\text{m/分}$ 以上のエッチング速度を有する請求項1～3のいずれかに記載のHDDサスペンション用積層体。

(5) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂は、下記一般式

(1)



(但し、式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素、ハロゲン、低級アルキル基又は低級アルコキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよいが、そのうち1つはアルコキシ基である)で示される構成単位を50重量%以上含むポリイミド樹脂である請求項2～4のいずれかに記載のHDDサスペンション用積層体。

(6) 低熱膨張性ポリイミド系樹脂は、下記一般式

(2)



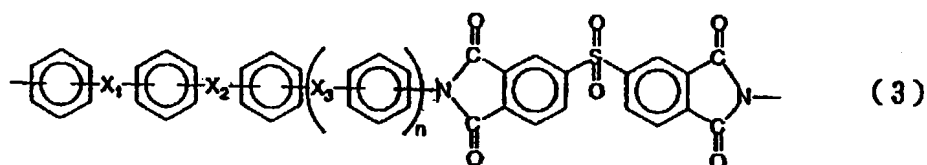
(但し、式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素、ハロゲン、低級アルキル基又は低級アルコキシ基を表し、互いに同一であっても異なってもよい)で示される構成単位を50重量%以上含むポリイミド樹脂である請求項2～4のいずれかに記載のHDDサスペンション用積層体。

(7) 高熱膨張性ポリイミド系樹脂は、その構成単位で

あるテトラカルボン酸単位のうちの70重量%以上が、
 ピロメリット酸誘導体単位、3,4,3',4'-ジフェニルスル
 フォンテトラカルボン酸誘導体単位、及び3,4,3',4'-ジ
 フェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物誘導体単位
 から選ばれた少なくとも1種類のテトラカルボン酸単位
 からなるポリイミド樹脂である請求項2～6のいずれか
 に記載のHDDサスペンション用積層体。

(8) 高熱膨張性ポリイミド系樹脂は、下記一般式

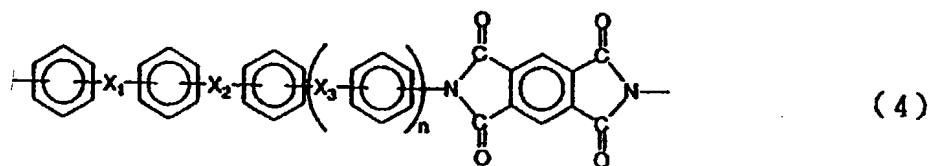
(3)



(但し、式中、 $X_1 \sim X_3$ は $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は不存在を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、また、 n は 0 又は 1 を表わす) で示される構成単位を70重量%以上含むポリイミド樹脂である請求項2～6のいずれかに記載のHDDサスペンション用積層体。

(9) 高熱膨張性ポリイミド系樹脂は、下記一般式

(4)



(但し、式中、 $X_1 \sim X_3$ は $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は不存在を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、また、 n は 0 又は 1 を表わす) で示される構成単位を 70 重量%以上含むポリイミド樹脂である請求項 2～6 のいずれかに記載の HDD サスペンション用積層体。

(10) ステンレス基体は、その幅方向及び長さ方向の線膨張係数がいずれも $1.75 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5} / ^\circ C$ の範囲内にあり、かつ、これら幅方向及び長さ方向の線膨張係数の差が $0.15 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 以下である請求項 1～9 のいずれかに記載の HDD サスペンション用積層体。

(11) ステンレス基体は、空气中 $330^\circ C$ で 30 分の条件で加熱処理した後の加熱収縮率が、その幅方向及び長さ方向のいずれにおいても 0.025% 以下である請求項 1～10 のいずれかに記載の HDD サスペンション用積層体。

(12) ステンレス基体は、ポリイミド層が積層される面の中心線平均粗さ (R_a) が $20 \sim 300 \text{ nm}$ である請求項 1～11 のいずれかに記載の HDD サスペンション用積層体。

(13) 厚さ $1.0 \sim 7.0 \mu m$ のステンレス基体上に 1 層以上のポリイミド系前駆体溶液又はポリイミド系樹脂溶液を塗工し、更に乾燥及び $250^\circ C$ 以上の温度で熱処理を行い、厚さ $3 \sim 20 \mu m$ で線膨張係数 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$

$^{\circ}\text{C}$ のポリイミド系樹脂層を形成した後、厚さ3～20 μm の導体層を加熱圧着することを特徴とするHDDサスペンション用積層体の製造方法。

(14) 厚さ10～70 μm のステンレス基体上に高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液1又は高熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液1、低熱膨張性ポリイミド系前駆体樹脂溶液、高熱膨張性ポリイミド系樹脂溶液2又は高熱膨張性ポリイミド前駆体樹脂溶液2を順次塗工乾燥し、更に250 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱処理を行い、厚さ3～20 μm で線膨張係数が $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^{\circ}\text{C}$ のポリイミド系樹脂層を形成した後、厚さ3～20 μm の導体層を加熱圧着することを特徴とするHDDサスペンション用積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ G11B5/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ G11B5/60, H05K1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2-304712, A (Hitachi, Ltd. and another), December 18, 1990 (18. 12. 90) (Family: none)	1, 2, 4-10
Y	JP, 63-245988, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), October 13, 1988 (13. 10. 88) (Family: none)	1, 2, 4-10
Y	JP, 1-245586, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), September 29, 1989 (29. 09. 89) (Family: none)	1, 2, 4-10
A	JP, 60-157286, A (Hitachi, Ltd. and another), August 17, 1985 (17. 08. 85) (Family: none)	1, 2, 4-9
A	JP, 3-123093, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), May 24, 1991 (24. 05. 91) (Family: none)	1, 2, 4-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 10, 1997 (10. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁸ G11B5/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁸ G11B5/60, H05K1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1996

日本国登録実用新案公報 1994-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P、2-304712, A (株式会社日立製作所外1名) 18, 12月, 1990 (18, 12, 90) (ファミリー無し)	1, 2, 4-10
Y	J P、63-245988, A (新日鐵化学株式会社) 13, 10月, 1988 (13, 10, 88) (ファミリー無し)	1, 2, 4-10
Y	J P、1-245586, A (新日鐵化学株式会社) 29, 09月, 1989 (29, 09, 89) (ファミリー無し)	1, 2, 4-10
A	J P、60-157286, A (株式会社日立製作所外1名) 17, 08月, 1985 (17, 08, 85) (ファミリー無し)	1, 2, 4-9
A	J P、3-123093, A (新日鐵化学株式会社) 24, 05月, 1991 (24, 05, 91) (ファミリー無し)	1, 2, 4-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹中 辰利

5D

9197

電話番号 03-3581-1101 内線 6930